

## OPTICAL COMPENSATION SHEET AND MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME

[71] Applicant: FUJI PHOTO FILM CO

[72] Inventors: AMINAKA EIICHIRO;  
NISHIKAWA HIDEYUKI;  
KAWADA KEN

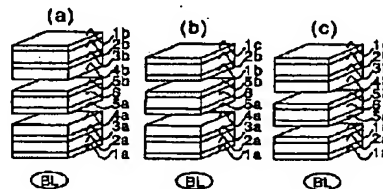
[21] Application No.: JP2000292761

[22] Filed: 20000926

[43] Published: 20020109

[30] Priority: JP 11271955 19990927 ...

[Go to Fulltext](#)



[57] Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an optical two-axes compensation sheet having mutually different refraction index main values in three directions by employing liquid crystalline molecules. SOLUTION: Optical two-axes liquid crystalline molecules having mutually different refraction index main values in three directions are used, or discotic liquid crystalline molecules having optical one-axis characteristics are aligned before projecting a polarized light, or stick-like liquid crystalline molecules having optical one-axis characteristics is aligned in a cholesteric state before projecting the polarized light.

[51] Int'l Class: G02B00530 G02F00113 G02F00113363

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-6138

(P 2002-6138A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002. 1. 9)

|                            |         |         |             |       |       |
|----------------------------|---------|---------|-------------|-------|-------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号    | F I     | テマコード* (参考) |       |       |
| G 0 2 B                    | 5/30    | G 0 2 B | 5/30        | 2H049 |       |
| G 0 2 F                    | 1/13    | G 0 2 F | 1/13        | 5 0 0 | 2H091 |
|                            | 1/13363 |         | 1/13363     |       |       |

審査請求 未請求 請求項の数 26 O L

(全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2000-292761 (P2000-292761)

(22) 出願日 平成12年9月26日 (2000. 9. 26)

(31) 優先権主張番号 特願平11-271955

(32) 優先日 平成11年9月27日 (1999. 9. 27)

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(31) 優先権主張番号 特願2000-88158 (P2000-88158)

(32) 優先日 平成12年3月28日 (2000. 3. 28)

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(31) 優先権主張番号 特願2000-121008 (P2000-121008)

(32) 優先日 平成12年4月21日 (2000. 4. 21)

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 網中 英一郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 西川 秀幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

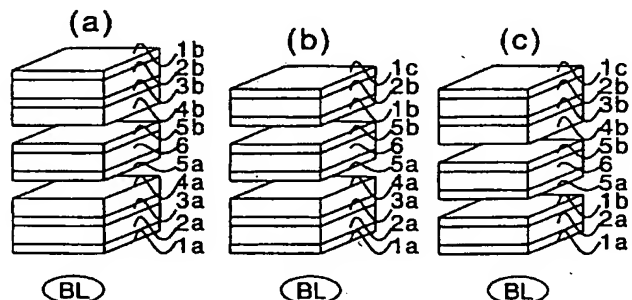
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学補償シートおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 三方向の屈折率主値が異なる光学的二軸性光学補償シートを液晶性分子から形成する。

【解決手段】 三方向の屈折率主値が異なる光学的二軸性液晶性分子を用いるか、光学的に一軸性であるディスコティック液晶性分子を配向させてから偏光を照射するか、あるいは光学的に一軸性である棒状液晶性分子をコレステリック配向させてから偏光を照射する。



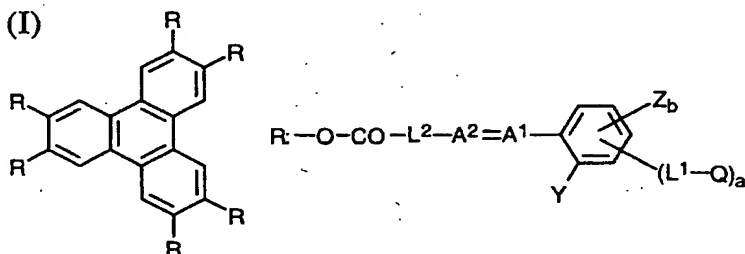
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に液晶性分子から形成された光学異方性層を有する光学補償シートであって、光学異方性層の三方向の屈折率主値が異なることを特徴とする光学補償シート。

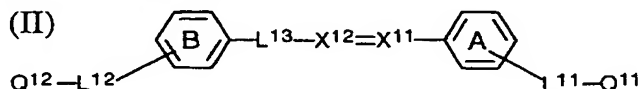
【請求項2】 三方向の屈折率主値のうち最小の値を示す方向が、透明支持体の法線と実質的に平行である請求項1に記載の光学補償シート。

【請求項3】 液晶性分子が、三方向の屈折率主値が異なる液晶性分子である請求項1に記載の光学補償シート。

【請求項4】 透明支持体と光学異方性層との間に配向膜を有し、配向膜のラビング方向と光学異方性層の面内の遅相軸とが実質的に直交している請求項3に記載の光学補償シート。



式中、 $A^1$  は、 $CX^1$  または  $N$  であって、 $X^1$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1乃至12のアルキル基または炭素原子数が1乃至12のアルコキシ基であり； $A^2$  は、 $CX^2$  または  $N$  であって、 $X^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1乃至12のアルキル基または炭素原子数が1乃至12のアルコキシ基であるか、あるいは、 $Y$  と結合して5員環または6員環を形成し； $Y$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1乃至12のアルキル基、炭素原子数が1乃至12のアルコキシ基、炭素原子数が2乃至13のアシル基、炭素原子数が1乃至12のアルキルアミノ基または炭素原子数が2乃至13のアシルオキシ基であるか、あるいは、 $X^2$  と結合して、5員環または6員環を形成し； $Z_b$  は、ハロゲン原子、炭素原子数が1乃至12のアルキル基、炭素原子数が1乃至12のアルコキシ基、炭素原子数が2乃至13のアシル基、炭素原子数が1乃至12のアルキルアミノ基または炭素原子数が2乃至13のアシルオキシ基であり； $L^1$  は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であり； $L^2$  は、単結合または1, 4-フェニレンであり； $Q$  は、重合性基であり； $a$  ※



【式中、 $X^{11}$  は、 $CR^{11}$  または  $N$  であって、 $R^{11}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1乃至12のアル

\*【請求項5】 液晶性分子が、ディスコティック液晶性分子である請求項1に記載の光学補償シート。

【請求項6】 ディスコティック液晶性分子が、円盤状核としてトリフェニレン核を有する請求項5に記載の光学補償シート。

【請求項7】 ディスコティック液晶性分子が、重合性基を有し、光学異方性層が、重合性基を重合反応させて形成した層である請求項5に記載の光学補償シート。

【請求項8】 ディスコティック液晶性分子が、ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む一価の基を円盤状核の置換基として有する請求項5に記載の光学補償シート。

【請求項9】 ディスコティック液晶性分子が、下記式(I)で表される請求項5に記載の光学補償シート。

【化1】

※は、1、2、3または4であり；そして、 $b$  は、0、1、2または3である。

【請求項10】 ディスコティック液晶性分子が、 $5^\circ$  未満の平均傾斜角で配向している請求項5に記載の光学補償シート。

【請求項11】 光学異方性層が、ディスコティック液晶性分子を $5^\circ$  未満の平均傾斜角で配向させてから、偏光を照射して形成した層である請求項10に記載の光学補償シート。

【請求項12】 液晶性分子が、棒状液晶性分子である請求項1に記載の光学補償シート。

【請求項13】 棒状液晶性分子が、コレステリック配向している請求項12に記載の光学補償シート。

【請求項14】 棒状液晶性分子が、重合性基を有し、光学異方性層が、重合性基を重合反応させて形成した層である請求項12に記載の光学補償シート。

【請求項15】 棒状液晶性分子が、ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む請求項12に記載の光学補償シート。

【請求項16】 棒状液晶性分子が、下記式(II)で表される請求項12に記載の光学補償シート：

【化2】

キル基または炭素原子数が1乃至12のアルコキシ基であり； $X^{12}$  は、 $CR^{12}$  または  $N$  であって、 $R^{12}$  は、水素

原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1乃至12のアルキル基または炭素原子数が1乃至12のアルコキシ基であり； $L^{11}$ および $L^{12}$ は、それぞれ独立に、単結合あるいは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であり； $L^{13}$ は、単結合、 $-O-CO-$ または $-NH-CO-$ であり； $Q^{11}$ および $Q^{12}$ は、それぞれ独立に、重合性基であり；そして、ベンゼン環AおよびBは、ハロゲン原子、炭素原子数が1乃至12のアルキル基、炭素原子数が1乃至12のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数が1乃至12のアルコキシ基、炭素原子数が2乃至13のアシル基、炭素原子数が1乃至12のアルキルアミノ基または炭素原子数が2乃至13のアシルオキシ基を置換基として有していてもよい。

【請求項17】 棒状液晶性分子が、 $5^\circ$ 未満の平均傾斜角で配向している請求項12に記載の光学補償シート。

【請求項18】 光学異方性層が、棒状液晶性分子を $5^\circ$ 未満の平均傾斜角でコレステリック配向させてから、偏光を照射して形成した層である請求項17に記載の光学補償シート。

【請求項19】 ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む一価の基を円盤状核の置換基として有するディスコティック液晶性分子を透明支持体上に塗布する工程；ディスコティック液晶性分子を $5^\circ$ 未満の平均傾斜角で配向させる工程；そして、偏光を照射する工程をこの順序で実施することを特徴とする光学補償シートの製造方法。

【請求項20】 偏光を照射する工程の前と後で、光学異方性層の面内の屈折率が実質的に変化する請求項19に記載の製造方法。

【請求項21】 偏光が、200乃至400nmの波長を有する紫外線である請求項19に記載の製造方法。

【請求項22】 ディスコティック液晶性分子が重合性基を有し、ディスコティック液晶性分子を $5^\circ$ 未満の平均傾斜角で配向させる工程と偏光を照射する工程との間に、非偏光紫外線を照射してディスコティック液晶性分子を重合させる工程を実施する請求項19に記載の製造方法。

【請求項23】 ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む棒状液晶性分子を透明支持体上に塗布する工程；棒状液晶性分子を $5^\circ$ 未満の平均傾斜角でコレステリック配向させる工程；そして、偏光を照射する工程をこの順序で実施することを特徴とする光学補償シートの製造方法。

【請求項24】 偏光を照射する工程の前と後で、光学異方性層の面内の屈折率が実質的に変化する請求項23に記載の製造方法。

【請求項25】 偏光が、200乃至400nmの波長

を有する紫外線である請求項23に記載の製造方法。

【請求項26】 棒状液晶性分子が重合性基を有し、棒状液晶性分子を $5^\circ$ 未満の平均傾斜角でコレステリック配向させる工程と偏光を照射する工程との間に、非偏光紫外線を照射して棒状液晶性分子を重合させる工程を実施する請求項23に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明支持体上に液晶性分子から形成された光学異方性層を有する光学補償シートに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置は、液晶セル、偏光素子および光学補償シート（位相差板）からなる。透過型液晶表示装置では、二枚の偏光素子を液晶セルの両側に取り付け、少なくとも一枚の光学補償シートを液晶セルと偏光素子との間に配置する。反射型液晶表示装置では、反射板、液晶セル、少なくとも一枚の光学補償シート、そして一枚の偏光素子の順に配置する。液晶セルは、棒状液晶性分子、それを封入するための二枚の基板および棒状液晶性分子に電圧を加えるための電極層からなる。液晶セルは、棒状液晶性分子の配向状態の違いで、透過型については、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Super Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned)、反射型については、HAN (Hybrid Aligned Nematic) のような様々な表示モードが提案されている。

【0003】光学補償シートは、画像着色を解消したり、視野角を拡大するために、様々な液晶表示装置で用いられている。光学補償シートとしては、延伸ポリマーフィルムが従来から使用されていた。特開平2-264905号公報には、延伸することにより正の複屈折率性を示す屈折率異方体を形成するポリマーフィルムを二軸延伸することを特徴とする光学補償板の製造方法が開示されている。同公報記載の方法で製造される光学的二軸性ポリマーフィルムは、ホメオトロピック配向させた棒状液晶性分子を含む液晶セル（例えば、前記VAモードの液晶セル）を光学的に補償するために特に有効に用いられる。

【0004】延伸ポリマーフィルムからなる光学補償シートに代えて、透明支持体上に液晶性分子から形成された光学異方性層を有する光学補償シートを使用することが提案されている。液晶性分子には、多様な配向形態がある。液晶性分子を用いることで、従来の延伸ポリマーフィルムでは得ることができない光学的性質を実現することが可能になった。光学補償シートの液晶性分子としては、棒状液晶性分子またはディスコティック液晶性分子が用いられている。棒状液晶性分子は、三方向の屈折率主値のうち二方向（分子の長軸に垂直な方向）の屈折

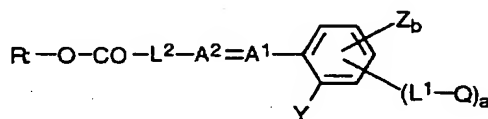
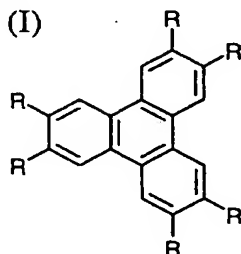
率主値が実質的に同一で、残り一方向（分子の長軸方向）の屈折率主値がそれよりも大きい、正の光学的一軸性を有する液晶性分子である。ディスコティック液晶性分子は、三方向の屈折率主値のうち二方向（円盤面内の方向）の屈折率主値が実質的に同一で、残り一方向（円盤面の法線方向）の屈折率主値がそれよりも小さい、負の光学的一軸性を有する液晶性分子である。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】特開平2-264905号公報記載の延伸方法で、光学的二軸性ポリマーフィルムを製造できる。しかし、液晶表示装置の視野角を拡大するための光学補償シートとして延伸フィルムを用いる場合、延伸ポリマーフィルムの遅相軸を偏光膜の透過軸と平行に配置する必要がある。偏光膜と延伸ポリマーフィルムとを連続的に貼り合わせるためには、フィルム（通常はロール状）の幅方向に延伸しなければならない。フィルムを幅方向に連続して延伸すると、ボウイング（面内の遅相軸の扇状のばらつき）が起こりやすい。延伸ポリマーフィルムからなる光学補償シートに代えて、透明支持体上に液晶性分子から形成された光学異方性層を有する光学補償シートを使用すれば、上記の問題を解消できる。液晶性分子には多様な配向形態があるが、棒状液晶性分子およびディスコティック液晶性分子は、基本的に光学的に一軸性である。そのため、棒状液晶性分子またはディスコティック液晶性分子から形成された光学異方性層のみでは、光学的二軸性ポリマーフィルムと同等の光学的性質を得ることはできないと考えられていた。

【0006】本発明の目的は、光学的二軸性を有する光学補償シートを液晶性分子から形成することである。また、本発明の目的は、ホメオトロピック配向させた棒状液晶性分子を含む液晶セルに有効な光学補償シートを提供することでもある。さらに、本発明の目的は、偏光膜との貼り合わせ工程を連続的に実施できる光学補償シートを提供することでもある。

(I)



【0010】式中、 $A^1$  は、 $CX^1$  または  $N$  であって、 $X^1$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基であり； $A^2$  は、 $CX^2$  または  $N$  であって、 $X^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基であるか、あるいは、 $Y$  と結合して 5 員環または

#### \*【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記（1）～（18）の光学補償シートおよび下記（19）～（26）の光学補償シートの製造方法により達成された。

（1）透明支持体上に液晶性分子から形成された光学異方性層を有する光学補償シートであって、光学異方性層の三方向の屈折率主値が異なることを特徴とする光学補償シート。

（2）三方向の屈折率主値のうち最小の値を示す方向が、透明支持体の法線と実質的に平行である（1）に記載の光学補償シート。

（3）液晶性分子が、三方向の屈折率主値が異なる液晶性分子である（1）に記載の光学補償シート。

（4）透明支持体と光学異方性層との間に配向膜を有し、配向膜のラビング方向と光学異方性層の面内の遅相軸とが実質的に直交している（3）に記載の光学補償シート。

【0008】（5）液晶性分子が、ディスコティック液晶性分子である（1）に記載の光学補償シート。

（6）ディスコティック液晶性分子が、円盤状核としてトリフェニレン核を有する（5）に記載の光学補償シート。

（7）ディスコティック液晶性分子が、重合性基を有し、光学異方性層が、重合性基を重合反応させて形成した層である（5）に記載の光学補償シート。

（8）ディスコティック液晶性分子が、ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む一価の基を円盤状核の置換基として有する（5）に記載の光学補償シート。

（9）ディスコティック液晶性分子が、下記式（I）で表される（5）に記載の光学補償シート。

#### 【0009】

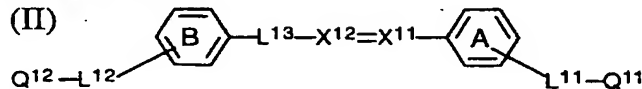
【化3】

6 員環を形成し； $Y$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基、炭素原子数が 2 乃至 13 のアシル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキルアミノ基または炭素原子数が 2 乃至 13 のアシルオキシ基であるか、あるいは、 $X^2$  と結合して、5 員環または 6 員環を形成し； $Z$  は、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のア

ルキル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基、炭素原子数が 2 乃至 13 のアシル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキルアミノ基または炭素原子数が 2 乃至 13 のアシルオキシ基であり； $L^1$  は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であり； $L^2$  は、単結合または 1, 4-フェニレンであり； $Q$  は、重合性基であり； $a$  は、1、2、3 または 4 であり；そして、 $b$  は、0、1、2 または 3 である。

(10) ディスコティック液晶性分子が、 $5^\circ$  未満の平均傾斜角で配向している (5) に記載の光学補償シート。

(11) 光学異方性層が、ディスコティック液晶性分子を  $5^\circ$  未満の平均傾斜角で配向させてから、偏光を照射して形成した層である (10) に記載の光学補償シート。



【0013】〔式中、 $X^{11}$  は、 $CR^{11}$  または  $N$  であって、 $R^{11}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基であり； $X^{12}$  は、 $CR^{12}$  または  $N$  であって、 $R^{12}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基であり； $L^{11}$  および  $L^{12}$  は、それぞれ独立に、単結合あるいは  $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であり； $L^{13}$  は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$  または  $-NH-CO-$  であり； $Q^{11}$  および  $Q^{12}$  は、それぞれ独立に、重合性基であり；そして、ベンゼン環  $A$  および  $B$  は、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基、炭素原子数が 2 乃至 13 のアシル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキルアミノ基または炭素原子数が 2 乃至 13 のアシルオキシ基を置換基として有しているもよい〕。

(17) 棒状液晶性分子が、 $5^\circ$  未満の平均傾斜角で配向している (12) に記載の光学補償シート。

(18) 光学異方性層が、棒状液晶性分子を  $5^\circ$  未満の平均傾斜角でコレステリック配向させてから、偏光を照射して形成した層である (17) に記載の光学補償シート。

【0014】(19) ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む一価の基を円盤状核の置換基として有するディスコティック液晶性分子を透明支持体上に塗布する工程；ディスコティック液晶性分子を  $5^\circ$  未満の平均傾斜角で配向させる工程；そして、偏光を照射す

\*ト。

【0011】(12) 液晶性分子が、棒状液晶性分子である (1) に記載の光学補償シート。

(13) 棒状液晶性分子が、コレステリック配向している (12) に記載の光学補償シート。

(14) 棒状液晶性分子が、重合性基を有し、光学異方性層が、重合性基を重合反応させて形成した層である (12) に記載の光学補償シート。

(15) 棒状液晶性分子が、ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む (12) に記載の光学補償シート。

(16) 棒状液晶性分子が、下記式 (II) で表される (12) に記載の光学補償シート：

【0012】

〔化 4〕

る工程をこの順序で実施することを特徴とする光学補償シートの製造方法。

(20) 偏光を照射する工程の前と後で、光学異方性層の面内の屈折率が実質的に変化する (19) に記載の製造方法。

(21) 偏光が、200 乃至 400 nm の波長を有する紫外線である (19) に記載の製造方法。

(22) ディスコティック液晶性分子が重合性基を有し、ディスコティック液晶性分子を  $5^\circ$  未満の平均傾斜角で配向させる工程と偏光を照射する工程との間に、非偏光紫外線を照射してディスコティック液晶性分子を重合させる工程を実施する (19) に記載の製造方法。

【0015】(23) ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む棒状液晶性分子を透明支持体上に塗布する工程；棒状液晶性分子を  $5^\circ$  未満の平均傾斜角でコレステリック配向させる工程；そして、偏光を照射する工程をこの順序で実施することを特徴とする光学補償シートの製造方法。

(24) 偏光を照射する工程の前と後で、光学異方性層の面内の屈折率が実質的に変化する (23) に記載の製造方法。

(25) 偏光が、200 乃至 400 nm の波長を有する紫外線である (23) に記載の製造方法。

(26) 棒状液晶性分子が重合性基を有し、棒状液晶性分子を  $5^\circ$  未満の平均傾斜角でコレステリック配向させる工程と偏光を照射する工程との間に、非偏光紫外線を照射して棒状液晶性分子を重合させる工程を実施する (23) に記載の製造方法。なお、実質的に平行または直交とは、厳密な平行または直交している状態との角度の差が  $10^\circ$  未満であることを意味する。角度の差は、

8 度未満であることが好ましく、6 度未満であることが

より好ましく、4度未満であることがさらに好ましく、2度未満であることが最も好ましい。

#### 【0016】

【発明の効果】本発明者は、研究の結果、三方向の屈折率主値が異なる液晶性分子を用いることで、光学的二軸性を有する光学補償シートを液晶性分子から形成することに成功した（本発明の第1の態様）。三方向の屈折率主値が異なる液晶性分子から形成された光学異方性層のみで、光学的二軸性ポリマーフィルムと同等の光学的性質を得ることができる。また本発明者は、研究の結果、光学的に一軸性であるディスコティック液晶性分子から、三方向の屈折率主値が異なる光学的二軸性の光学補償シートを製造することにも成功した（本発明の第2の態様）。ディスコティック液晶性分子に感光性の官能基（例えば、ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む一価の基）を導入し、偏光を照射すると、偏光方向に向いている感光性官能基が選択的に光反応する。光反応したディスコティック液晶性分子は、偏光方向において反応前よりも屈折率が低くなる。従って、ディスコティック液晶性分子から（その段階では光学的一軸性の）光学異方性層を形成し、一定の方向から偏光紫外線を照射すると、光学異方性層を光学的二軸性に変換できる。これにより、非常に簡単な手段で、光学的二軸性ポリマーフィルムと同等の光学的性質を得ることができる。

【0017】さらに本発明者は、研究の結果、光学的に一軸性である棒状液晶性分子から、三方向の屈折率主値が異なる光学的二軸性の光学補償シートを製造することにも成功した（本発明の第3の態様）。棒状液晶性分子に感光性の官能基（例えば、ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む一価の基）を導入し、偏光を照射すると、偏光方向に向いている感光性官能基が選択的に光反応する。光反応した棒状液晶性分子は、偏光方向において反応前よりも屈折率が低くなる。この現象を利用すると、非常に簡単な手段で、光学的二軸性ポリマーフィルムと同等の光学的性質を得ることができる。具体的には、棒状液晶性分子を5°未満の平均傾斜角でコレステリック配向させて、負の光学的二軸性の光学異方性層を形成する。そして、一定の方向から偏光紫外線を照射すると、光学異方性層を光学的二軸性に変換できる。

【0018】光学的二軸性光学補償シートは、様々な液晶表示装置に用いることができる。例えば、三方向の屈折率主値のうち最小の値を示す方向が透明支持体の法線と実質的に平行となるように液晶性分子が配向させることで、ホメオトロピック配向させた棒状液晶性分子を含む液晶セルに有効な光学補償シートが得られる。さらに、非常に生産性の高い光学補償シートを得ることができる。配向膜のラビング処理は、ロール状の透明支持体の長手方向に対して実施することが最も容易である。そ

して、光学異方性層の面内の遅相軸がロール状の光学補償シートの幅方向に存在していれば、偏光膜と光学補償シートとの（偏光膜の透過軸と光学補償シートの遅相軸とを平行に配置する）貼り合わせ工程を、偏光膜と光学補償シートとが共にロールフィルムの状態で連続して行うことができる。すなわち、配向膜のラビング処理を最も容易な長手方向に対して実施することで、偏光膜との貼り合わせが容易な幅方向に光学異方性層の面内の遅相軸が発現する。従って、配向膜のラビング方向と光学異方性層の面内の遅相軸とが実質的に直交する光学的二軸性液晶性分子を使用することにより、非常に生産性が高い光学補償シートが得られる。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】図1は、透過型液晶表示装置の基本的な構成を示す模式図である。図1の(a)に示す透過型液晶表示装置は、バックライト(BL)側から順に、透明保護膜(1a)、偏光膜(2a)、光学補償シートの透明支持体(3a)、光学補償シートの光学異方性層(4a)、液晶セルの下基板(5a)、棒状液晶性分子(6)、液晶セルの上基板(5b)、光学補償シートの光学異方性層(4b)、光学補償シートの透明支持体(3b)、偏光膜(2b)、そして透明保護膜(1b)からなる。図1の(b)に示す透過型液晶表示装置は、バックライト(BL)側から順に、透明保護膜(1a)、偏光膜(2a)、光学補償シートの透明支持体(3a)、光学補償シートの光学異方性層(4a)、液晶セルの下基板(5a)、棒状液晶性分子(6)、液晶セルの上基板(5b)、透明保護膜(1b)、偏光膜(2b)、そして透明保護膜(1c)からなる。図1の(c)に示す透過型液晶表示装置は、バックライト(BL)側から順に、透明保護膜(1a)、偏光膜(2b)、透明保護膜(1b)、液晶セルの下基板(5a)、棒状液晶性分子(6)、液晶セルの上基板(5b)、光学補償シートの光学異方性層(4b)、光学補償シートの透明支持体(3b)、偏光膜(2b)、そして透明保護膜(1c)からなる。図2は、反射型液晶表示装置の基本的な構成を示す模式図である。図2に示す反射型液晶表示装置は、反射板(RP)側から順に、液晶セルの下基板(5a)、棒状液晶性分子(6)、液晶セルの上基板(5b)、光学補償シートの光学異方性層(4b)、光学補償シートの透明支持体(3b)、偏光膜(2b)、そして透明保護膜(1b)からなる。

【0020】[透明支持体] 光学補償シートの透明支持体として、光学異方性を制御したポリマーフィルムが用いられる。支持体が透明であるとは、光透過率が80%以上であることを意味する。光学異方性は、具体的には、面内レターデーション(Re)が100nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがさらに好ましい。また、厚み方向のレターデーション(Rth)は、500nm以下であることが好ましく、300nm



以下であることがさらに好ましい。透明支持体の面内レターデーション (Re) と厚み方向のレターデーション (Rth) は、それぞれ下記式で定義される。

$$Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$Rth = [ \{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z ] \times d$$

式中、 $n_x$  および  $n_y$  は、透明支持体の面内屈折率であり、 $n_z$  は透明支持体の厚み方向の屈折率であり、そして  $d$  は透明支持体の厚さである。

【0021】透明支持体を形成する材料としては、セルロースエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ノルボルネン樹脂が用いられる。ポリマーフィルムを延伸することによって、光学異方性を得る。なお、セルロースエステルフィルムにレターデーション上昇剤 (欧州特許 0911656A2 号明細書記載) を添加することで、光学的異方性のセルロースエステルフィルムを製造することもできる。セルロースエステルまたは合成ポリマーのフィルムは、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。透明支持体の厚さは、20 乃至 500  $\mu m$  であることが好ましく、50 乃至 200  $\mu m$  であることがさらに好ましい。透明支持体とその上に設けられる層 (接着層、配向膜あるいは光学異方性層) との接着を改善するため、透明支持体に表面処理

(例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線 (UV) 処理、火炎処理、アルカリ処理、酸処理) を実施してもよい。透明支持体の上に、接着層 (下塗り層) を設けてもよい。

【0022】[配向膜] 配向膜は、有機化合物 (好ましくはポリマー) のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェクト法 (LB 膜) による有機化合物 (例、 $\omega$ -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリン酸メチル) の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。ポリマーのラビング処理により形成する配向膜が特に好ましい。ラビング処理は、ポリマー層の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。

【0023】本発明の第 1 の態様では、光学的二軸性液晶性分子を配向させるための配向膜を用いる。本発明者の研究によれば、光学的二軸性液晶性分子には、三方向の屈折率主値のうち最大の値を示す方向が、配向膜の面内の遅相軸と実質的に直交する方向となるように配向する化合物もある (例えば、Liquid Crystals, 1998, Vol. 25, No. 2, p. 149 に記載の化合物)。従来知られている配向膜の多くは、面内の遅相軸とラビング方向とが実質的に平行である。そして、上記のような光学的二軸性液晶性分子を均一に配向させて光学異方性層を形成すれば、三方向の屈折率主値のうち最大の値を示す方向が、

光学異方性層の面内の遅相軸に相当する。従って、上記のような光学的二軸性液晶性分子を用いることで、配向膜のラビング方向と光学異方性層の面内の遅相軸とを実質的に直交させることができる。ラビング方向と遅相軸とが実質的に直交することによる効果は、前述した通りである。配向膜に使用するポリマーの種類は、液晶セルの表示モードの種類も考慮して決定する。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に垂直に配向している表示モード (例、VA、OCB、HAN) では、光学異方性が負の液晶性分子を実質的に水平に (三方向の屈折率主値のうち最小の値を示す方向が透明支持体の法線と実質的に平行となるように) 配向させる機能を有する配向膜を用いる。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に水平に配向している表示モード (例、STN) では、光学異方性が負の液晶性分子を実質的に垂直に (三方向の屈折率主値のうち最小の値を示す方向が透明支持体の面と実質的に平行となるように) 配向させる機能を有する配向膜を用いる。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に斜めに配向している表示モード (例、TN) では、光学異方性が負の液晶性分子を斜めに (三方向の屈折率主値のうち最小の値を示す方向が透明支持体の面に対して斜めになるように) 配向させる機能を有する配向膜を用いる。配向膜に使用するポリマーについては、多数の文献に記載がある。本発明の第 1 の態様に用いる光学的二軸性液晶性分子は、従来公知の配向膜用ポリマーを用いて配向させることができる。

【0024】本発明の第 2 の態様では、ディスコティック液晶性分子を配向させるための配向膜を用いる。配向膜に使用するポリマーの種類は、配向させるディスコティック液晶性分子の平均傾斜角を考慮して決定する。ディスコティック液晶性分子を、実質的に水平に ( $5^\circ$  未満の平均傾斜角で) 配向させる機能を有する配向膜、実質的に垂直に ( $50^\circ$  以上の平均傾斜角で) 配向させる機能を有する配向膜、および斜めに ( $5^\circ$  以上、 $50^\circ$  未満の平均傾斜角で) 配向させる機能を有する配向膜が、それぞれ知られている。ディスコティック液晶性分子を実質的に水平に配向させると、三方向の屈折率主値のうち最小の値を示す方向が、透明支持体の法線と実質的に平行になる。ディスコティック液晶性分子を実質的に垂直に配向させると、三方向の屈折率主値のうち最小の値を示す方向が透明支持体の面と実質的に平行になる。ディスコティック液晶性分子を斜めに配向させると、三方向の屈折率主値のうち最小の値を示す方向が透明支持体の面に対して斜めになる。配向膜に使用するポリマーの種類は、液晶セルの表示モードの種類も考慮して決定する。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に垂直に配向している表示モード (例、VA、OCB、HAN) では、ディスコティック液晶性分子を実質的に水平に配向させる機能を有する配向膜を用いる。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に水平に配向



している表示モード（例、STN）では、ディスコティック液晶性分子を実質的に垂直に配向させる機能を有する配向膜を用いる。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に斜めに配向している表示モード（例、TN）では、ディスコティック液晶性分子を斜めに配向させる機能を有する配向膜を用いる。

【0025】本発明の第3の態様では、棒状液晶性分子を配向させるための配向膜を用いる。配向膜に使用するポリマーの種類は、配向させる棒状液晶性分子の平均傾斜角に応じて決定する。棒状液晶性分子を、実質的に水平に（5°未満の平均傾斜角で）配向させる機能を有する配向膜、実質的に垂直に（50°以上の平均傾斜角で）配向させる機能を有する配向膜、および斜めに（5°以上、50°未満の平均傾斜角で）配向させる機能を有する配向膜が、それぞれ知られている。棒状液晶性分子を実質的に水平にコレステリック配向させると、三方向の屈折率主値のうち最小の値を示す方向が、透明支持体の法線と実質的に平行になる。配向膜に使用するポリマーの種類は、液晶セルの表示モードの種類も考慮して決定する。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に垂直に配向している表示モード（例、VA、OCB、HAN）では、棒状液晶性分子を実質的に水平に配向させる機能を有する配向膜を用いる。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に水平に配向している表示モード（例、STN）では、棒状液晶性分子を実質的に垂直に配向させる機能を有する配向膜を用いる。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に斜めに配向している表示モード（例、TN）では、棒状液晶性分子を斜めに配向させる機能を有する配向膜を用いる。

【0026】また、様々な配向状態を実現するため、配向膜に加えて、配向を調節する機能を有する添加剤（例、界面活性剤）を用いてもよい。なお、配向膜を用いて液晶性分子を配向させてから、その配向状態のまま液晶性分子を固定して光学異方性層を形成し、光学異方性層を透明支持体上に転写してもよい。配向状態で固定された液晶性分子は、配向膜がなくても配向状態を維持することができる。配向膜の厚さは、0.01乃至5μmであることが好ましく、0.05乃至1μmであることがさらに好ましい。

【0027】〔光学的二軸性光学異方性層〕本発明では、光学異方性層の光学異方性を、三方向の屈折率主値が異なる光学的二軸性となるように調節する。三方向の屈折率主値を $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ （ $n_1 > n_2 > n_3$ ）とすると、それぞれの値は、下記式（I）を満足することが好ましく、下記式（II）を満足することがさらに好ましい。

$$(I) \quad n_1 - n_2 > 0.005 \text{ かつ } n_2 - n_3 > 0.005$$

$$(II) \quad n_1 - n_2 > 0.01 \text{ かつ } n_2 - n_3 > 0.01$$

【0028】本発明の第1の態様では、三方向の屈折率

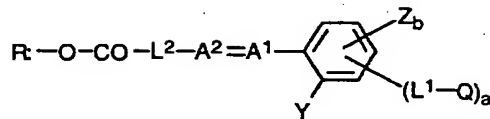
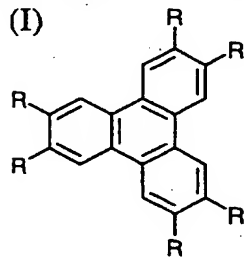
主値が異なる光学的二軸性液晶性分子を前記配向膜を用いて配向させて、光学的二軸性光学異方性層を形成する。光学的二軸性液晶性分子の三方向の屈折率主値を $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ （ $n_1 > n_2 > n_3$ ）とすると、それぞれの値は、上記式（I）を満足することが好ましく、上記式（II）を満足することがさらに好ましい。光学的二軸性を有する液晶性分子は、液晶セルに用いる光学的に負の強誘電性液晶として提案されている（例えば、Liquid Crystals, 1998, Vol. 25, No. 2, p. 149に記載）。本発明では、これらの液晶性分子の光学的二軸性に着目して、液晶セルではなく、光学補償シートの光学異方性層に使用する。光学的二軸性液晶性分子に重合性基を導入して、配向状態を固定してもよい。重合性基の例は、後述するディスコティック液晶性分子の重合性基の例（Q1～Q17）と同様である。重合性基は、不飽和重合性基、エポキシ基またはアジリジニル基であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基であることが最も好ましい。

【0029】本発明の第2の態様では、ディスコティック液晶性分子を用いて光学異方性層を形成する。ディスコティック液晶性分子は、様々な文献（C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981)；日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994)；B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985)；J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994)）に記載されている。ディスコティック液晶性分子の円盤状核は、トリフェニレン核であることが特に好ましい。また、ディスコティック液晶性分子は、重合性基を有することが好ましい。すなわち、ディスコティック液晶性分子の重合性基を重合反応させて、光学異方性層を形成することが好ましい。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。

【0030】さらに、ディスコティック液晶性分子は、感光性の官能基を有することが好ましい。感光性の官能基は、光により反応が誘起される（光機能性分子の科学、第2章、堀江一之、牛木秀治著、講談社、1992年参照）。反応には、シグマ結合の開裂、C=C二重結合の反応およびC=O二重結合の反応が含まれる。反応によりディスコティック液晶性分子の屈折率が変化することが望ましく、そのためには、シグマ結合の開裂またはC=C二重結合の反応が好ましく、C=C二重結合の反応が特に好ましい。C=C二重結合は、ベンゼン環と共役していることがさらに好ましい。ベンゼン環と共役している二重結合は、光照射により二つの分子間で4員環を形成して二量化する。これにより、ディスコティック液晶性分子の屈折率が変化する。ディスコティック液晶性分子は、ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む一価の基を円盤状核の置換基として有する

ことが特に好ましい。ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合は、ディスコティック液晶性分子の円盤状核と重合性基との間の連結基に含まれていることが好ましい。下記式 (I) で表されるディスコティック液晶\*

(I)



【0032】式 (I) において、 $A^1$  は、 $CX^1$  または N である。N よりも  $CX^1$  の方が好ましい。 $X^1$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基である。 $X^1$  は、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であることがより好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 3 のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。式 (I) において、 $A^2$  は、 $CX^2$  または N である。N よりも  $CX^2$  の方が好ましい。 $X^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基であるか、あるいは Y と結合して 5 員環または 6 員環を形成する。 $X^2$  は、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であることがより好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 3 のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。 $X^2$  と Y とが結合して形成する環は、複素環よりも炭化水素環であることが好ましく、芳香族環よりも脂肪族環であることがさらに好ましい。また、5 員環よりも 6 員環であることが好ましい。

【0033】式 (I) において、Y は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基、炭素原子数が 2 乃至 13 のアシル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキルアミノ基または炭素原子数が 2 乃至 13 のアシルオキシ基であるか、あるいは、 $X^2$  と結合して、5 員環または 6 員環を形成する。Y は、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であることがより好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 3 のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。式 (I) において、Z は、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基、炭素原子数が 2 乃至 13 のアシル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキ

\*性分子が、特に好ましい。

【0031】

【化5】

ルアミノ基または炭素原子数が 2 乃至 13 のアシルオキシ基である。Z は、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であることがさらに好ましく、炭素原子数が 1 乃至 3 のアルキル基であることが最も好ましい。

【0034】式 (I) において、 $L^1$  は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である。組み合わせからなる二価の連結基の例を以下に示す。左側がベンゼン環に結合し、右側が重合性基 (Q) に結合する。AL はアルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基を意味し、AR はアリーレン基を意味する。

【0035】 $L-1: -AL-CO-O-AL-$  $L-2: -AL-CO-O-AL-O-$  $L-3: -AL-CO-O-AL-O-AL-$  $L-4: -AL-CO-O-AL-O-CO-$  $L-5: -CO-AR-O-AL-$  $L-6: -CO-AR-O-AL-O-$  $L-7: -CO-AR-O-AL-O-CO-$  $L-8: -CO-NH-AL-$  $L-9: -NH-AL-O-$  $L-10: -NH-AL-O-CO-$  $L-11: -O-AL-$  $L-12: -O-AL-O-$  $L-13: -O-AL-O-CO-$ 【0036】 $L-14: -O-AL-O-CO-NH-AL-$  $L-15: -O-AL-S-AL-$  $L-16: -O-CO-AL-AR-O-AL-O-CO-$  $L-17: -O-CO-AR-O-AL-CO-$  $L-18: -O-CO-AR-O-AL-O-CO-$  $L-19: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-$  $L-20: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-AL-O-CO-$  $L-21: -S-AL-$

17

L-22: -S-AL-O-

L-23: -S-AL-O-CO-

L-24: -S-AL-S-AL-

L-25: -S-AR-AL-

【0037】式(I)において、L<sup>2</sup> は、単結合または

1, 4-フェニレンである。単結合の方が1, 4-フェニ

(Q1)

(Q2)

(Q3)

(Q4)

-CH=CH<sub>2</sub> -CH=CH-CH<sub>3</sub> -CH=CH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> -CH=CH-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

(Q5)

(Q6)

(Q7)

(Q8)

(Q9)

(Q10)

$$\begin{array}{cccccc} \text{—C=CH}_2 & \text{—CH=C—CH}_3 & \text{—C}\equiv\text{CH} & \text{—CH—CH}_2 & \text{H} & \text{—SH} \\ | & | & & | & | & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & & \text{O} & \text{N} & \\ & & & \text{—CH—CH}_2 & \text{—CH—CH}_2 & \end{array}$$

(Q11)

(Q12)

(Q13)

(Q14)

(Q15)

(Q16)

(Q17)

-CHO -OH -CO<sub>2</sub>H -N=C=O -NH<sub>2</sub> -SO<sub>3</sub>H -N=C=S

【0039】重合性基(Q)は、不飽和重合性基(Q1

～Q7)、エポキシ基(Q8)またはアジリジニル基

(Q9)であることが好ましく、不飽和重合性基である

ことがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基(Q

1～Q6)であることが最も好ましい。式(I)におい

て、aは、1、2、3または4である。aは、1、2ま

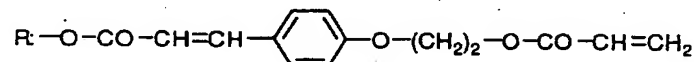
たは3であることが好ましく、1または2であることが

さらに好ましく、1であることが最も好ましい。aが1

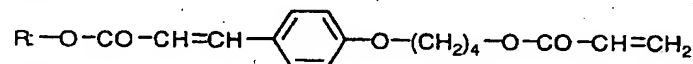
である場合、-L<sup>1</sup>-Qは、ベンゼン環の4位に結合す

ることが好ましい。式(I)において、bは、0、1、※

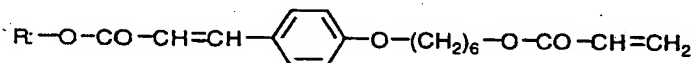
(I-1)



(I-2)



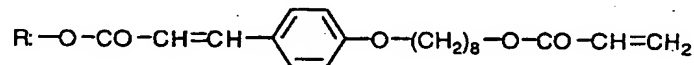
(I-3)



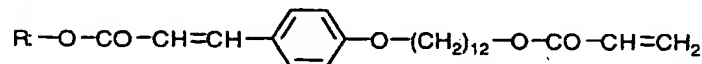
【0041】

★ ★ 【化8】

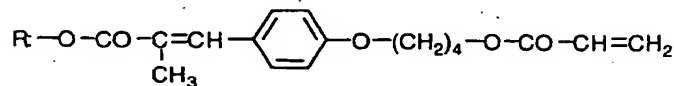
(I-4)



(I-5)



(I-6)



【0042】

【化9】

18

\*ニレンよりも好ましい。式(I)において、Qは、重合性基である。重合性基(Q)は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基(Q)の例を以下に示す。

【0038】

【化6】

※2または3である。bは、0、1または2であることが

好ましく、0または1であることがさらに好ましく、0

であることが最も好ましい。式(I)において、a+b

は、1、2、3または4である。式(I)における6個

のRは異なってもよいが、同一であることが好まし

い。以下に、式(I)で表されるディスコティック液晶

性分子の例を、Rで表示する。

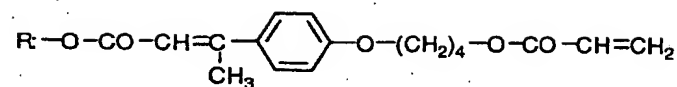
【0040】

【化7】

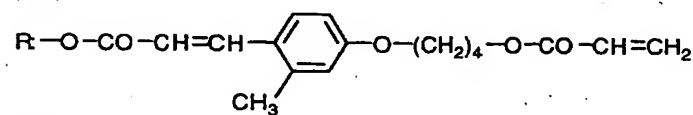
19

20

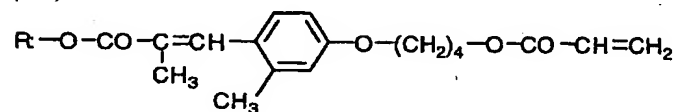
(I-7)



(I-8)



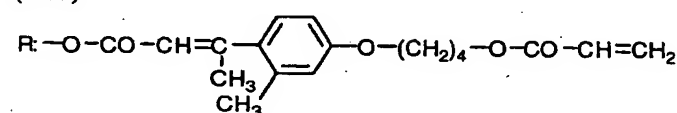
(I-9)



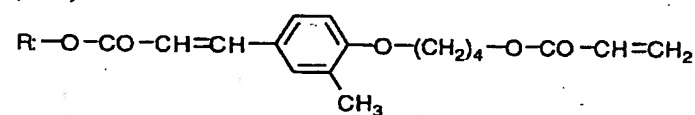
【0043】

\* \* 【化10】

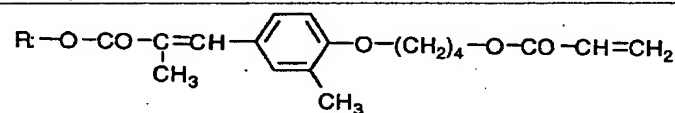
(I-10)



(I-11)



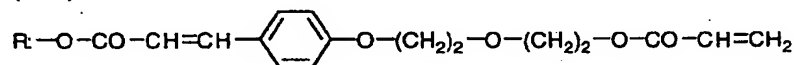
(I-12)



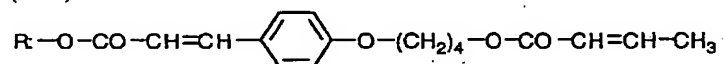
【0044】

※ ※ 【化11】

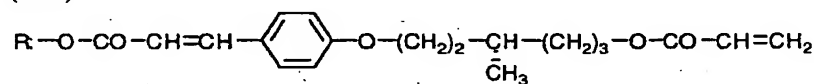
(I-13)



(I-14)



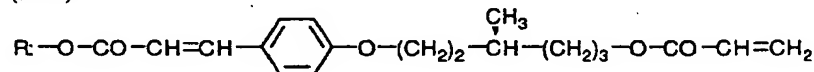
(I-15)



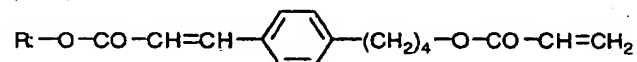
【0045】

★ ★ 【化12】

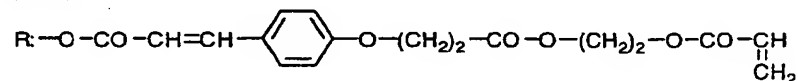
(I-16)



(I-17)



(I-18)



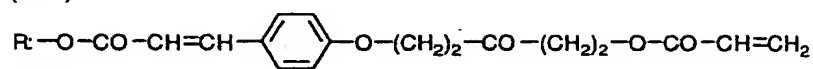
【0046】

【化13】

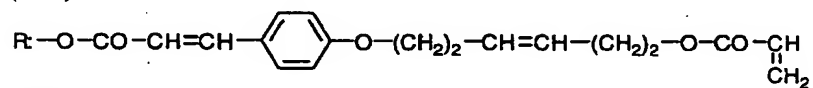
21

22

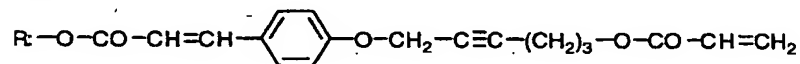
(I-19)



(I-20)



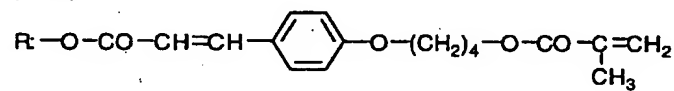
(I-21)



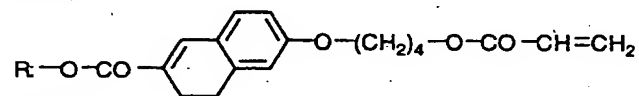
【0047】

\* \* 【化14】

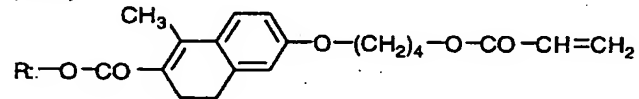
(I-22)



(I-23)



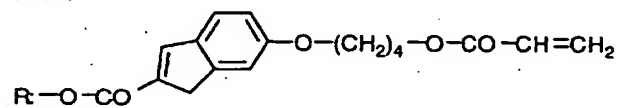
(I-24)



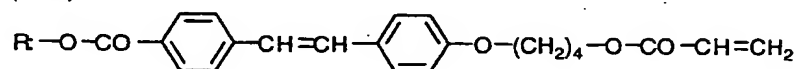
【0048】

※ ※ 【化15】

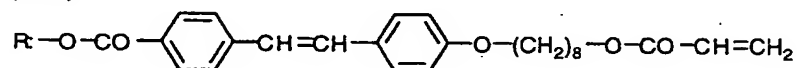
(I-25)



(I-26)



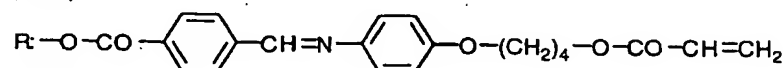
(I-27)



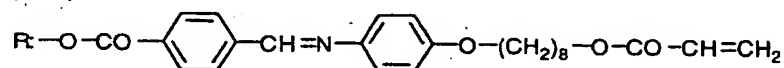
【0049】

★ ★ 【化16】

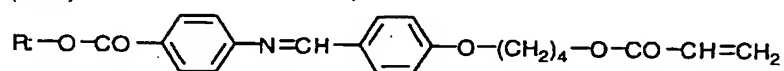
(I-28)



(I-29)



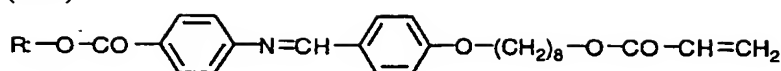
(I-30)



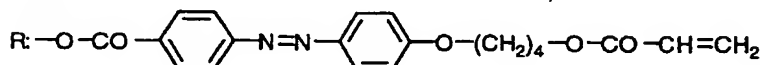
【0050】

【化17】

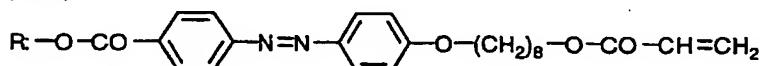
23  
(I-31)



(I-32)



(I-33)



【0051】ディスコティック液晶性分子を（好ましくは5°未満の平均傾斜角で）配向させてから、偏光を照射することが好ましい。偏光は、直線偏光であることが好ましい。偏光の照射方向と、直線偏光の偏向方向については、特に制限はない。照射する偏光は、200乃至400nmの波長を有する紫外線であることが好ましい。偏光を照射する前と後で、光学異方性層の面内の屈折率が実質的に変化することが好ましい。ディスコティック液晶性分子を5°未満の平均傾斜角で配向させると、透明支持体の法線と実質的に平行である方向の屈折率が最小の値となり、他の二方向（透明支持体の面内の方向）が実質的に同じ値になる。偏光を照射すると、透明支持体の面内の二方向の屈折率が変化して、実質的に異なる値となる。その結果、三方向の屈折率主値が異なる光学的二軸性の光学異方性層が形成できる。上記のディスコティック液晶性分子の傾斜角は、ディスコティック液晶性分子の円盤面と透明支持体面とのなす角度を意味する。偏光が紫外線である場合、偏光の照射により、ディスコティック液晶性分子を重合させることができる。すなわち、偏光紫外線の照射により、光学的二軸性の達成とディスコティック液晶性分子の重合反応とを同時に実施できる。ただし、非偏光紫外線を照射してディスコティック液晶性分子を重合させてから、偏光紫外線の照射して光学的二軸性を達成することが好ましい。すなわち、非偏光紫外線を照射してディスコティック液晶性分子を重合させる工程は、ディスコティック液晶性分子を5°未満の平均傾斜角で配向させる工程と偏光を照射する工程との間で実施することが好ましい。

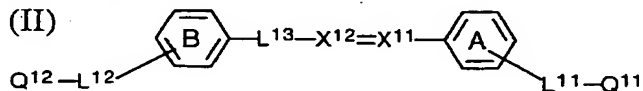
【0052】本発明の第3の態様では、棒状液晶性分子を用いて光学異方性層を形成する。棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジ

ン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。なお、棒状液晶性分子には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶性分子を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも、棒状液晶性分子として用いることができる。言い換えると、棒状液晶性分子は、（液晶）ポリマーと結合していてもよい。棒状液晶性分子については、季刊化学総説第22巻液晶の化学（1994年）日本化学会編の第4章、第7章および第11章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載がある。棒状液晶性分子の複屈折率は、0.001乃至0.7であることが好ましい。棒状液晶性分子は、重合性基を有することが好ましい。重合性基については後述する。

【0053】さらに、棒状液晶性分子は、感光性の官能基を有することが好ましい。感光性の官能基は、光により反応が誘起される（光機能性分子の科学、第2章、堀江一之、牛木秀治著、講談社、1992年参照）。反応には、シグマ結合の開裂、C=C二重結合の反応およびC=O二重結合の反応が含まれる。反応により棒状液晶性分子の屈折率が変化することが望ましく、そのためには、シグマ結合の開裂またはC=C二重結合の反応が好ましく、C=C二重結合の反応が特に好ましい。C=C二重結合は、ベンゼン環と共役していることがさらに好ましい。ベンゼン環と共役している二重結合は、光照射により二つの分子間で4員環を形成して二量化する。これにより、棒状液晶性分子の屈折率が変化する。棒状液晶性分子は、ベンゼン環およびベンゼン環と共役する二重結合を含む一価の基を有することが特に好ましい。下記式（II）で表される棒状液晶性分子が、特に好ましい。

【0054】

【化18】



【0055】式（II）において、X<sup>11</sup>は、CR<sup>11</sup>またはNである。NよりもCR<sup>11</sup>の方が好ましい。R<sup>11</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1乃至12のアル

キル基または炭素原子数が1乃至12のアルコキシ基である。R<sup>11</sup>は、水素原子または炭素原子数が1乃至12のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭

20

30

40

50

素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であることがより好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 3 のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。式 (II) において、 $X^{12}$  は、 $CR^{12}$  または  $N$  である。 $N$  よりも  $CR^{12}$  の方が好ましい。 $R^{12}$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基である。 $R^{12}$  は、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であることがより好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 3 のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0056】式 (II) において、 $L^{11}$  および  $L^{12}$  は、それぞれ独立に、単結合あるいは  $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である。組み合わせからなる二価の連結基の例を以下に示す。左側がベンゼン環に結合し、右側が重合性基に結合する。 $AL$  はアルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基を意味し、 $AR$  はアリーレン基を意味する。アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基およびアリーレン基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基、炭素原子数が 2 乃至 13 のアシル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキルアミノ基または炭素原子数が 2 乃至 13 のアシルオキシ基が含まれる。

【0057】 $L-1: -O-AL-O-CO-$   
 $L-2: -O-CO-$   
 $L-3: -O-CO-AL-AR-O-AL-O-CO-$

—

$L-4: -O-AL-O-AL-O-CO-$

$L-5: -O-CO-AL-AR-O-AL-O-AL-O-CO-$

$L-6: -NH-CO-AL-AR-O-AL-O-CO-$

$L-7: -O-CO-AL-O-CO-$

$L-8: -CO-AR-O-AL-O-$

【0058】式 (II) において、 $L^{13}$  は、単結合、 $-O-CO-$  または  $-NH-CO-$  である。単結合または  $-O-CO-$  が好ましく、単結合がさらに好ましい。式

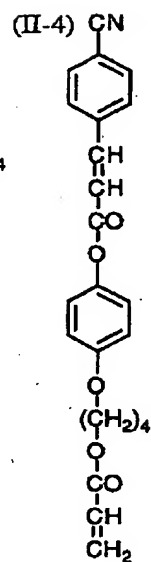
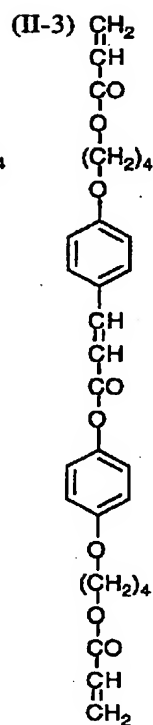
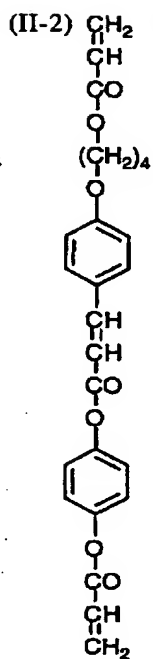
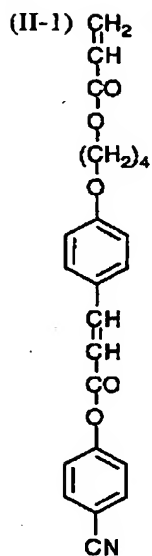
(II) において、 $Q^{11}$  および  $Q^{12}$  は、それぞれ独立に、重合性基である。重合性基は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基の例は、ディスコティック液晶性分子の重合性基の例 ( $Q1 \sim Q17$ ) と同様である。重合性基 ( $Q^{11}$  および  $Q^{12}$ ) は、不飽和重合性基 ( $Q1 \sim Q7$ )、エポキシ基 ( $Q8$ ) またはアジリジニル基 ( $Q9$ ) であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基 ( $Q1 \sim Q6$ ) であることが最も好ましい。式 (II) において、ベンゼン環  $A$  および  $B$  は、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基、炭素原子数が 2 乃至 13 のアシル基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキルアミノ基または炭素原子数が 2 乃至 13 のアシルオキシ基を置換基として有していてもよい。二つの重合性基 ( $Q^{11}$  および  $Q^{12}$ ) を結ぶ棒状液晶性分子の主鎖は、ベンゼン環  $A$  および  $B$  のパラ位に結合することが特に好ましい。以下に、好ましい棒状液晶性分子の例を示す。

【0059】

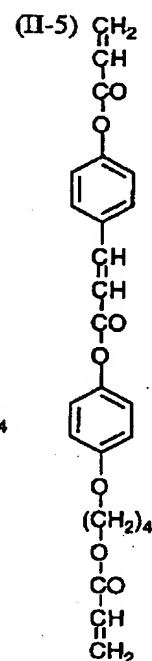
【化19】



27

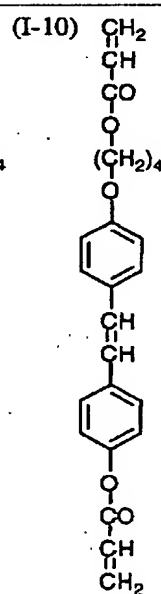
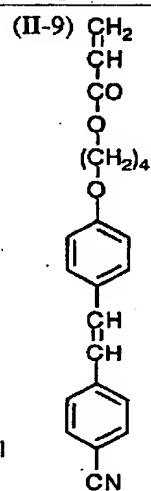
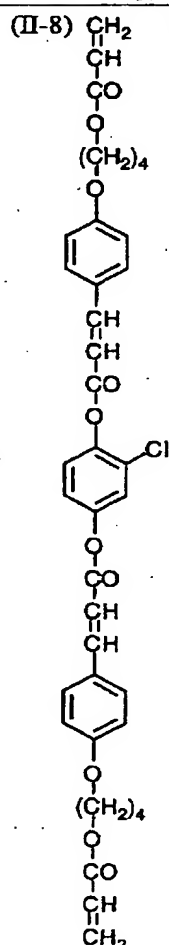
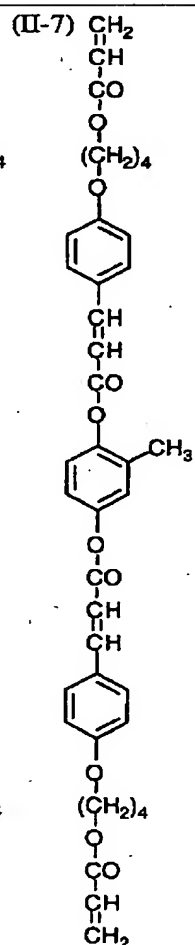
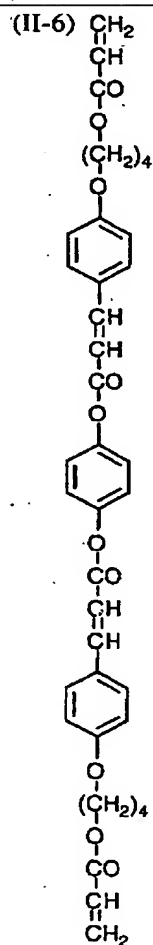


28



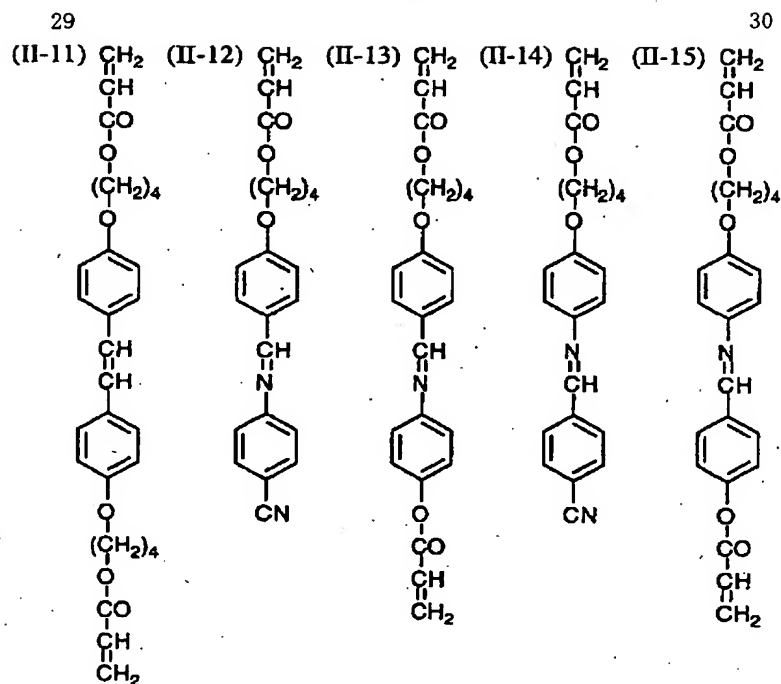
【0060】

\* \* 【化20】



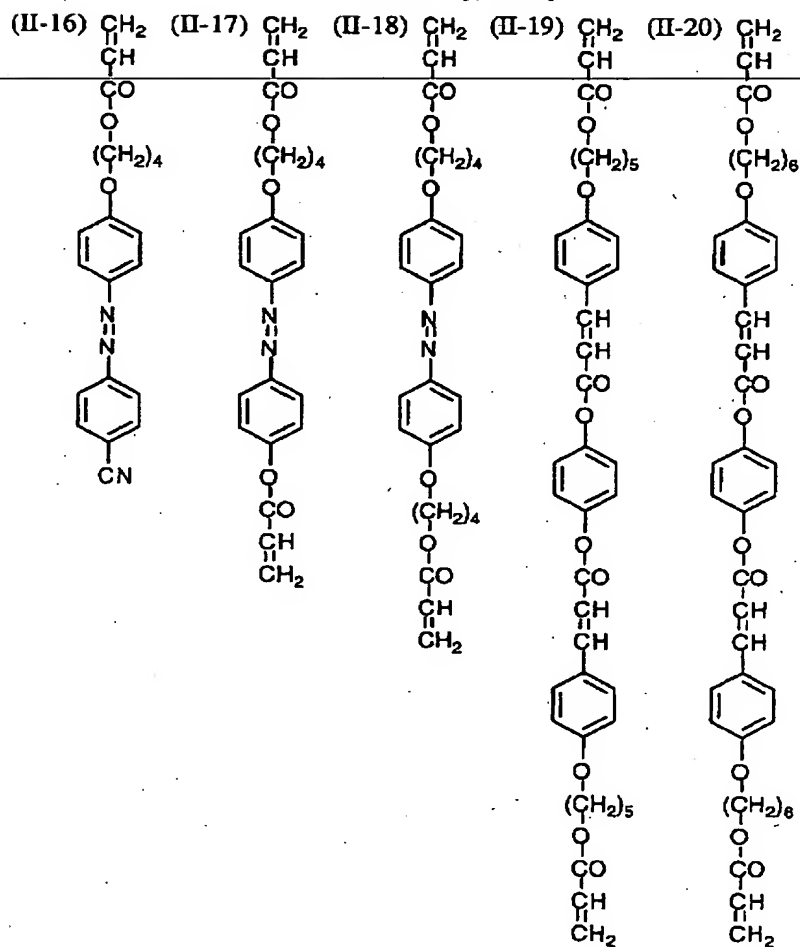
【0061】

50 【化21】



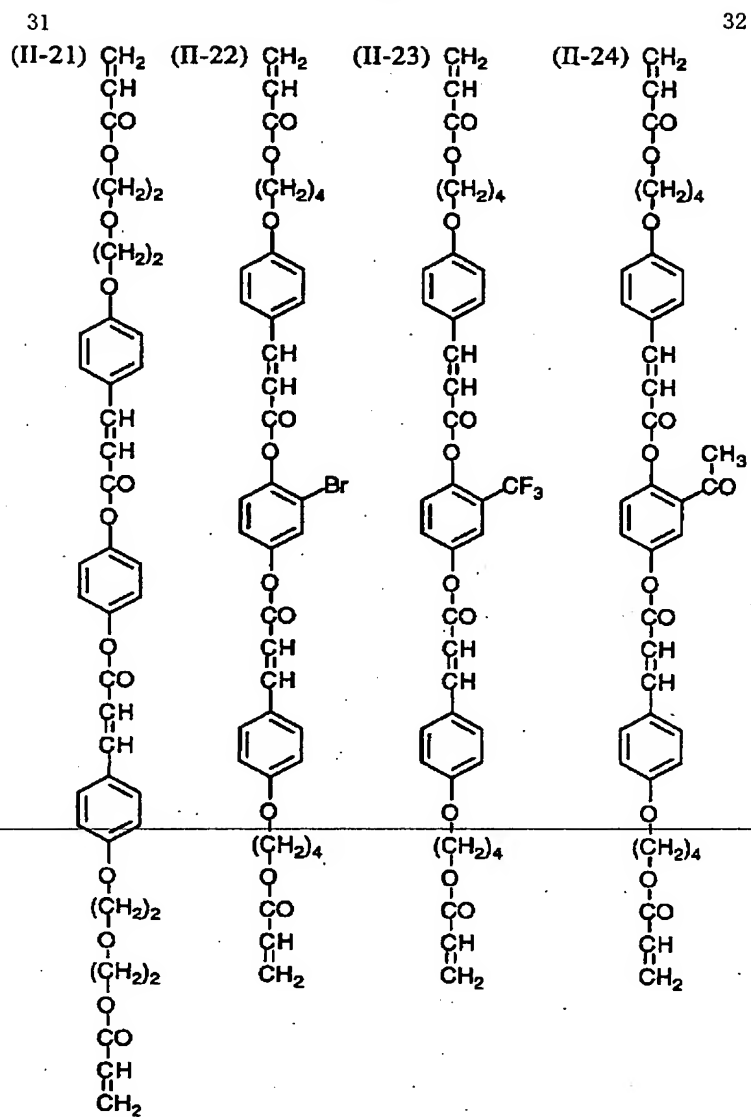
【0062】

\*20\*【化22】



【0063】

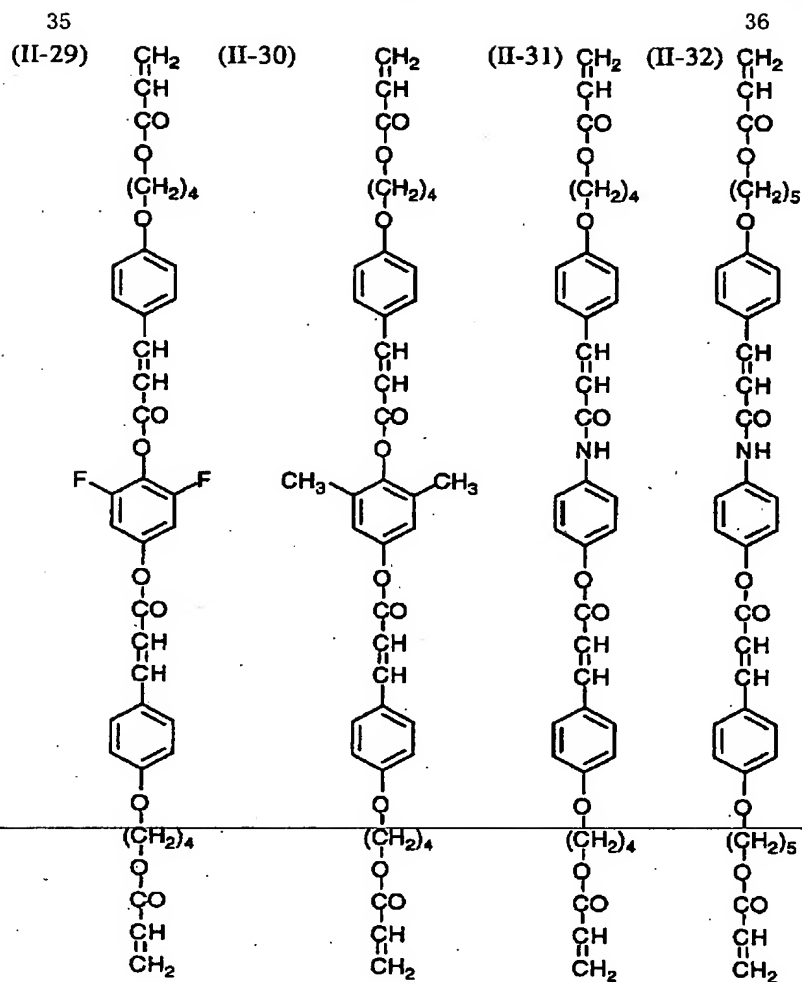
【化23】



【0064】

【化24】

【化 2 5】

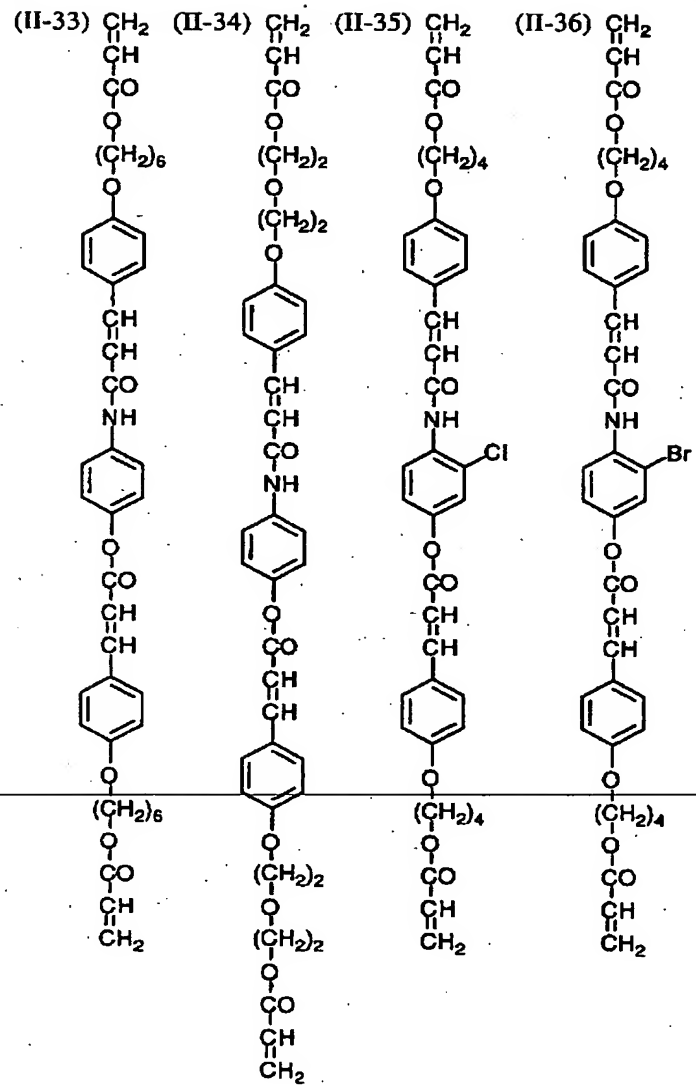


【0066】

【化26】

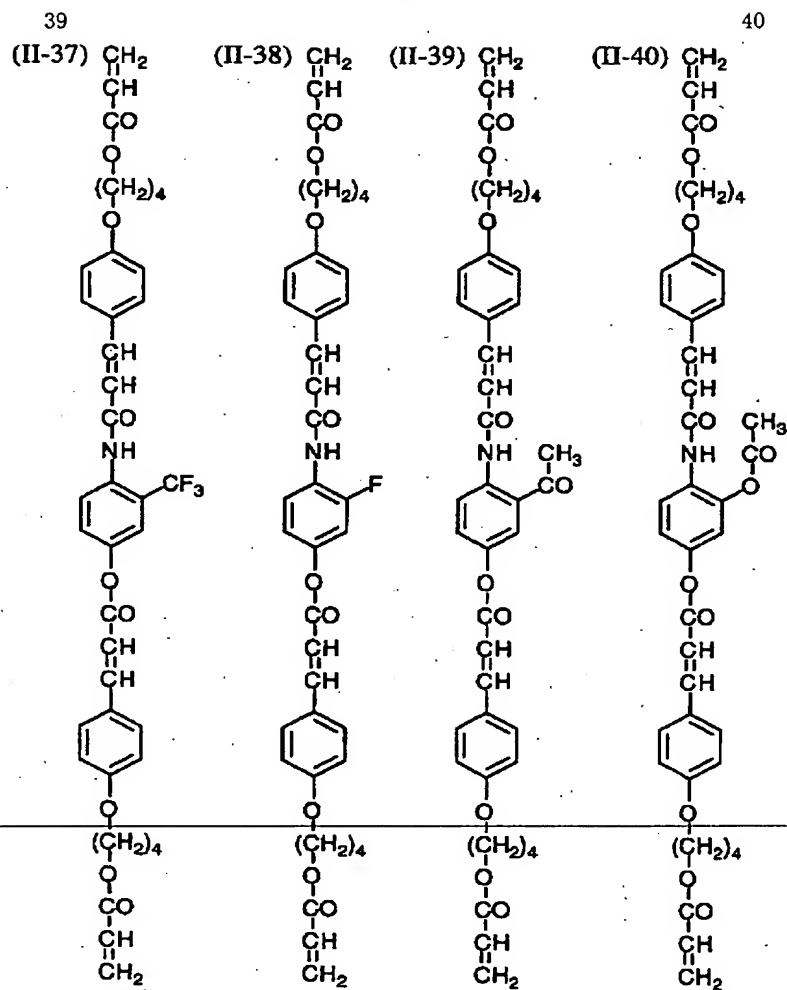
37

38



【0067】

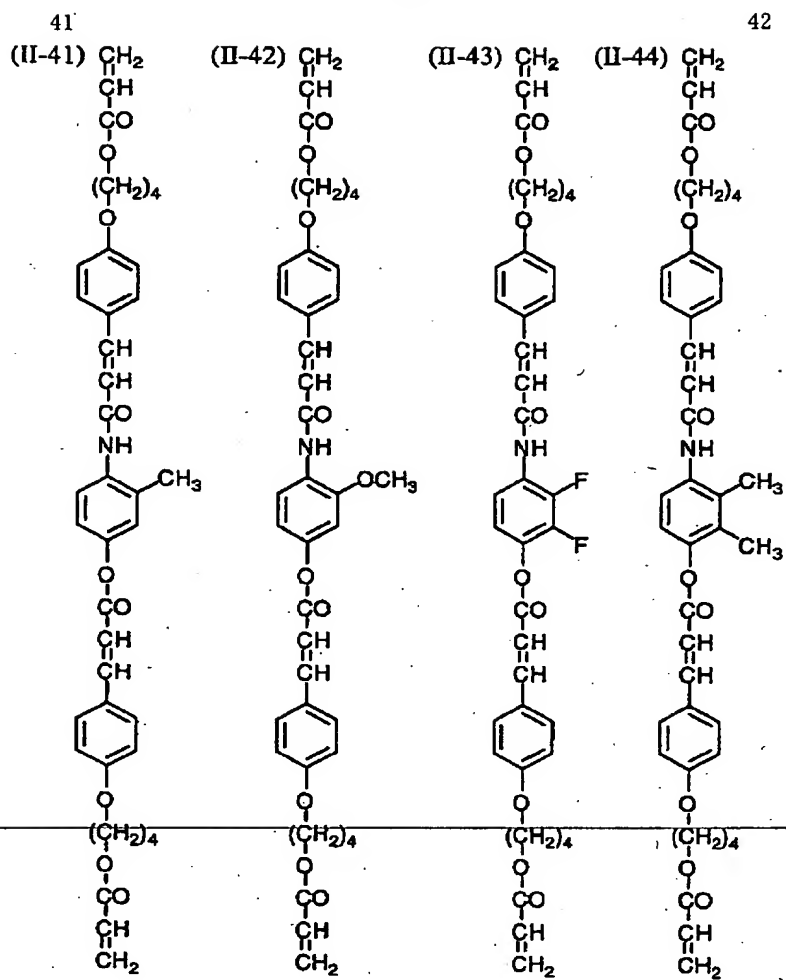
【化27】



【0068】

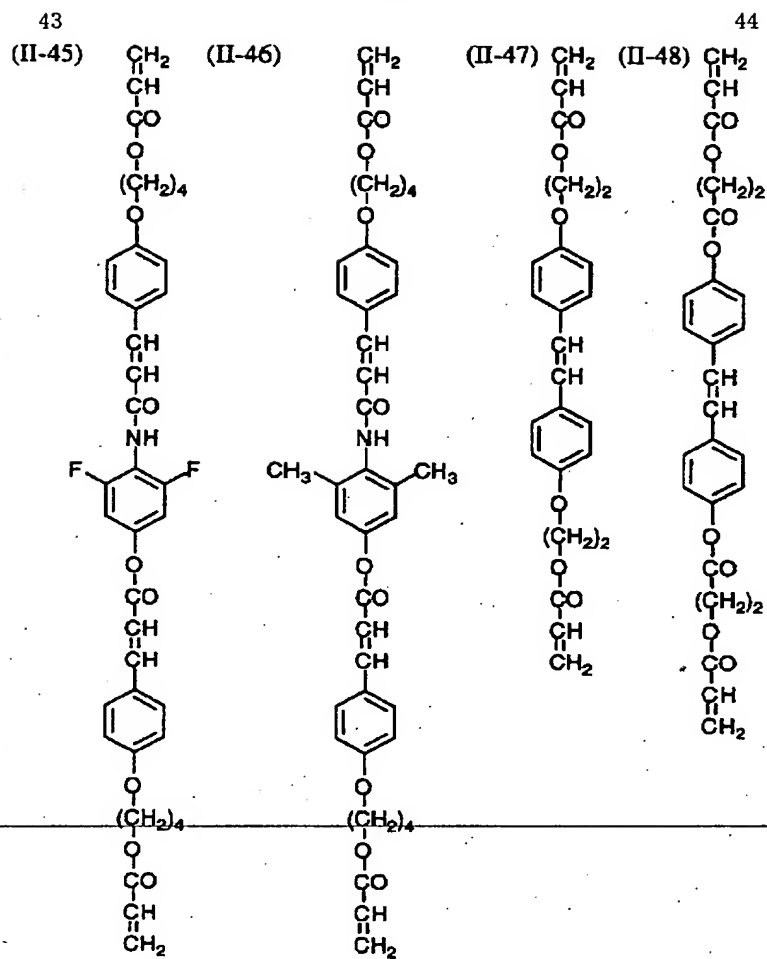
【化28】





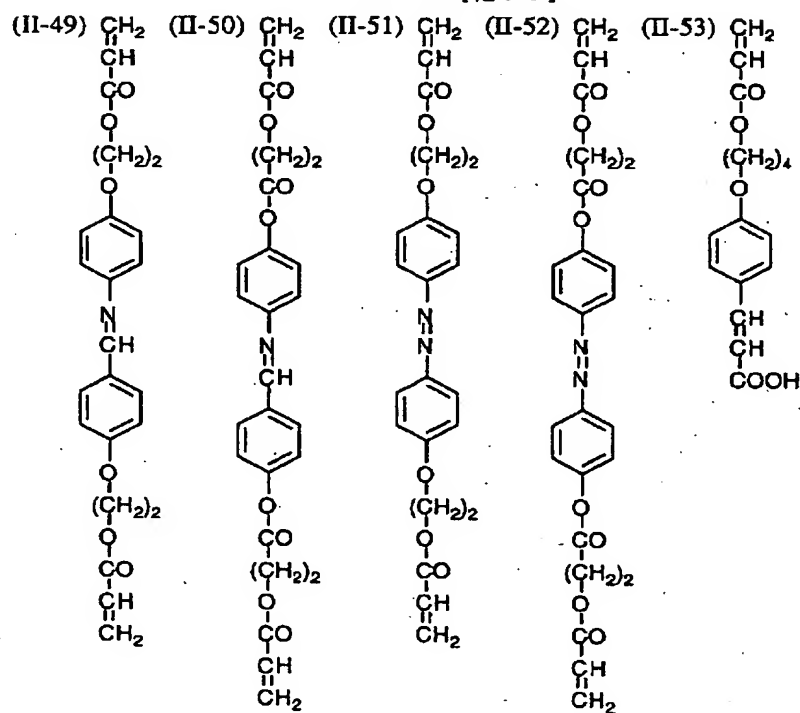
【0069】

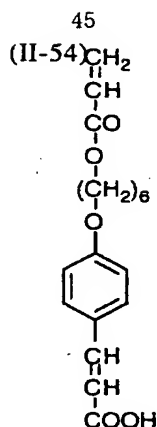
【化29】



【0070】

\* \* 【化30】

【0071】  
【化31】



【0072】棒状液晶性分子は、カイラル剤を用いてコレステリック配向させることができる。コレステリック液晶用として公知のカイラル剤（光学活性を有する化合物）を使用することができる。カイラル剤を使用する代わりに、棒状液晶性分子に不斉炭素原子を導入しても、棒状液晶性分子をコレステリック配向させることができる。不斉炭素原子は、前記連結基のアルキレン基（A L）に導入すればよい。光学活性は、SとRのいずれでもよい。

【0073】棒状液晶性分子を5°未満の平均傾斜角でコレステリック配向させてから、偏光を照射することが好ましい。偏光は、直線偏光であることが好ましい。偏光の照射方向と、直線偏光の偏向方向については、特に制限はない。照射する偏光は、200乃至400nmの波長を有する紫外線であることが好ましい。

偏光を照射する前と後で、光学異方性層の面内の屈折率が実質的に変化することが好ましい。棒状液晶性分子を5°未満の平均傾斜角でコレステリック配向（面内ではランダムに配向）させると、透明支持体の法線と実質的に平行である方向の屈折率が最小の値となり、他の二方向（透明支持体の面内の方向）が実質的に同じ値になる。すなわち、光学的に負の一軸性の光学異方性層が形成される。そこに偏光を照射すると、透明支持体の面内の二方向の屈折率が変化して、実質的に異なる値となる。その結果、三方向の屈折率主値が異なる光学的二軸性の光学異方性層が形成できる。上記の棒状液晶性分子の傾斜角は、棒状液晶性分子の長軸方向と透明支持体面とのなす角度を意味する。偏光が紫外線である場合、偏光の照射により、棒状液晶性分子を重合させることができる。すなわち、偏光紫外線の照射により、光学的二軸性の達成と棒状液晶性分子の重合反応とを同時に実施できる。ただし、非偏光紫外線を照射して棒状液晶性分子を重合させてから、偏光紫外線の照射して光学的二軸性を達成することが好ましい。すなわち、非偏光紫外線を照射して棒状液晶性分子を重合させる工程は、棒状液晶性分子を5°未満の平均傾斜角でコレステリック配向させる工程と偏光を照射する工程との間で実施することが好ましい。

【0074】光学異方性層は、液晶性分子や任意の添加

46

剤（例、重合開始剤、可塑剤、モノマー、界面活性剤、配向温度低下剤、カイラル剤）を含む液晶組成物（塗布液）を、配向膜の上に塗布することで形成する。液晶組成物の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N,N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。液晶組成物の塗布は、公知の方法（例、バーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

【0075】液晶性分子の重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。光重合開始剤の例には、α-カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、α-炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）が含まれる。光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20重量%であることが好ましく、0.5乃至5重量%であることがさらに好ましい。液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、20mJ/cm<sup>2</sup>乃至50J/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、100乃至800mJ/cm<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。光学異方性層の厚さは、0.1乃至20μmであることが好ましく、0.5乃至15μmであることがさらに好ましく、1乃至10μmであることが最も好ましい。

【0076】〔液晶表示装置〕本発明の光学補償シートは、TN（Twisted Nematic）、IPS（In-Plane Switching）、FLC（Ferroelectric Liquid Crystal）、OCB（Optically Compensatory Bend）、STN（Super Twisted Nematic）、VA（Vertically Aligned）およびHAN（Hybrid Aligned Nematic）のような様々

な表示モードの液晶表示装置に用いることができる。本発明は、VAモードの液晶表示装置に用いると特に効果がある。VAモードの液晶表示装置に用いる場合、三方向の屈折率主値のうち最小の値を示す方向が透明支持体の法線と実質的に平行となるように、光学的二軸性液晶分子を配向させる。液晶表示装置は、図1および図2で説明したように、液晶セル、偏光素子および光学補償シート（位相差板）からなる。偏光素子は、一般に偏光膜と保護膜からなる。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光膜の偏光軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。保護膜は偏光膜の両面に設けられる。光学補償シートの透明支持体を、偏光膜の一方の側の保護膜としても機能させることができる。他方の側の保護膜としては、光学的等方性が高いセルロースエステルフィルムを用いることが好ましい。

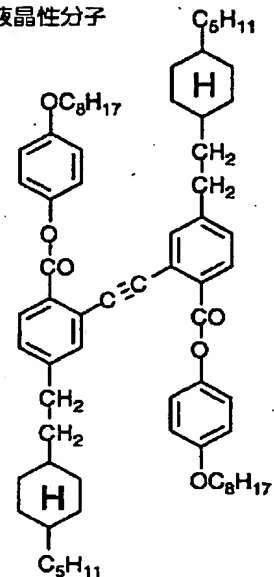
【0077】

【実施例】【実施例1】厚さ100 $\mu$ mのロール状トリアセチルセルロースフィルムを透明支持体として用いた。透明支持体の正面（Re）レターデーションは2nm、厚み方向の（Rth）レターデーションは45nmであった。透明支持体の片面にゼラチン下塗り層を、反対側の面にジアセチルセルロース層を設けた。ゼラチン下塗り層の上に、アルキル変性ポリビニルアルコール（MP-203、クラレ（株）製）の2重量%水/メタノール溶液を#12バーで塗布し、120℃で2分間乾燥して、配向膜を形成した。ロール状透明支持体の長手方向に沿って、ラビング処理を実施した。配向膜の上に、下記の光学的二軸性液晶分子の10重量%メチルエチルケトン溶液を#3バーで塗布し、135℃で5分間加熱して液晶性分子を配向させ、光学異方性層を形成した。これを急冷して、光学補償シートを作製した。

【0078】

【化32】

光学的二軸性液晶性分子



【0079】ガラス基板に、上記と同様に配向膜を形成し、ラビング処理を行い、光学異方性層を形成した。これをアッペ屈折計（1T、アタゴ社製）を用いて、ラビング方向と直交する方向、ラビング方向および厚み方向の屈折率（ $n_1$ 、 $n_2$ および $n_3$ ）を測定したところ、 $n_1=1.66$ 、 $n_2=1.56$ 、 $n_3=1.46$ であった。

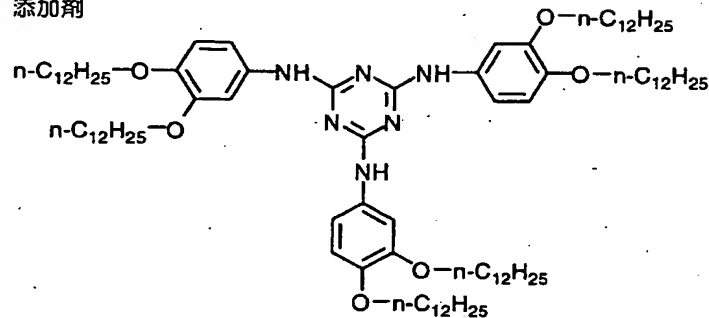
【0080】作製した光学補償シートについて、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、遅相軸方位およびレターデーションの角度依存性（遅相軸をあおりの回転軸とする）を測定した。測定結果から、正面（Re）レターデーションが50nm、厚み方向の（Rth）レターデーションが120nmであることが判明した。また、配向膜の遅相軸はラビング方向と平行であり、光学異方性層の遅相軸は、ラビング方向と直交していた。

【0081】厚さ80 $\mu$ mのポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥させて偏光膜を得た。偏光膜の一方の面にケン化処理したトリアセチルセルロースフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）を、他方の面にケン化処理した上記光学補償シートのジアセチルセルロース面を、それぞれエポキシ系接着剤を介して、ロールフィルムから連続的に貼り合わせて、偏光板を作製した。作製した楕円偏光板では、光学異方性層の遅相軸と偏光膜の透過軸とは、平行になっている。

【0082】【実施例2】ポリビニルアルコール（PVA-203、クラレ（株）製）をメタノール/水混合溶媒（容積比：20/80）に溶解して、5重量%溶液を調製した。この溶液をガラス板上に、バーコーターを用いて塗布した。塗布層を、80℃の温風で10分間乾燥した。ディスコティック液晶性分子（I-2）1.0gに、下記の添加剤10mgおよび下記の光重合開始剤3

0 mg を加え、得られた混合物をメチルエチルケトンに溶解して、20重量%溶液を調製した。溶液をポリビニルアルコール塗布層の上に、バーコーターを用いて塗布

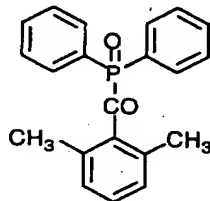
添加剤



【0084】

【化34】

光重合開始剤



【0085】表面温度を130℃に加熱した金属ローラーに、ガラス基板側を2分間接触させ、さらに表面温度が30℃の金属ローラーに1分間接触させた。次いで、160Wの紫外線照射装置（UVL-58、URUTORA-VIOLETPRODUCTS社製）を使用して、10秒間非偏光紫外線を照射して、ディスコティック液晶性分子の配向状態を固定した。形成した塗布層について、エリプソメーター（AEP-100、島津製作所（株）製）を用いて面内および厚み方向のレターデーションを測定した。面内のレターデーションは0 nm、厚み方向のレターデーションは240 nmであった。なお、ディスコティック液晶性分子の塗布層の厚さは、2 μmであった。次に、形成した塗布層に、透過フィルターと干渉フィルターとを有する偏光紫外線照射装置（ニコン技術工房（株）製）を用いて、20℃で波長が290～310 nmの偏光紫外線を30分間照射した。その後、エリプソメトリーを用いて面内レターデーションを測定したところ、20 nmであった。三方向の屈折率主値は、 $n_1 = 1.66$ 、 $n_2 = 1.65$ 、 $n_3 = 1.54$ であった。

【0086】【実施例3】ガラス基板に、ポリイミド（SE-150、日産化学（株）製）をコーティングし、さらに210℃で60分間加熱してから、一方向にラビングして配向膜を形成した。棒状液晶性分子（II-11）3.0 g、重合開始剤（イルガキュア369、日本チバガイギー（株）製）500 mgおよびカイラル剤（S811、メルク社製）3 mgをN-メチルピロリドン10 mlに溶解した。溶液を配向膜の上に滴下して、

した。

【0083】

【化33】

スピコート（回転数：1000 rpm）した。100℃にて、30分間加熱して、溶媒を蒸発させた。この状態を偏光顕微鏡で観察したところ、棒状液晶性分子がコレステリック配向していた。

【0087】次いで、160Wの紫外線照射装置（UVL-58、URUTORA-VIOLETPRODUCTS社製）を使用して、10秒間非偏光紫外線を照射して、棒状液晶性分子の配向状態を固定した。形成した塗布層について、エリプソメーター（AEP-100、島津製作所（株）製）を用いて面内および厚み方向のレターデーションを測定した。面内のレターデーションは0 nm、厚み方向のレターデーションは240 nmであった。なお、棒状液晶性分子の塗布層の厚さは、2.4 μmであった。次に、形成した塗布層に、透過フィルターと干渉フィルターとを有する偏光紫外線照射装置（ニコン技術工房（株）製）を用いて、20℃で波長が290～310 nmの偏光紫外線を30分間照射した。その後、エリプソメトリーを用いて面内レターデーションを測定したところ、25 nmであった。三方向の屈折率主値は、 $n_1 = 1.64$ 、 $n_2 = 1.63$ 、 $n_3 = 1.54$ であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】透過型液晶表示装置の基本的な構成を示す模式図である。

【図2】反射型液晶表示装置の基本的な構成を示す模式図である。

【符号の説明】

BL バックライト

RP 反射板

1a、1b、1c 透明保護膜

2a、2b 偏光膜

3a、3b 光学補償シートの透明支持体

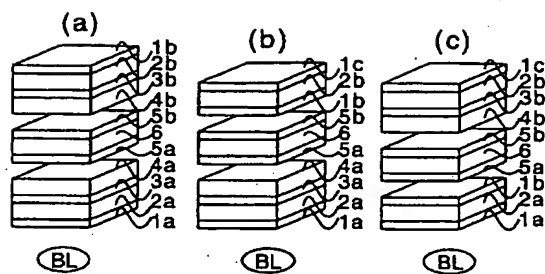
4a、4b 光学補償シートの光学異方性層

5a 液晶セルの下基板

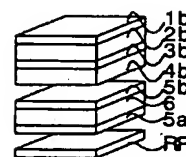
5b 液晶セルの上基板

6 棒状液晶性分子

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 河田 憲  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BA27 BA42 BB03  
BB43 BB44 BB46 BB49 BC04  
BC05 BC22  
2H091 FA11X FA11Z FB02 FC01  
FC23 LA30